



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Hiroynki WATANABE et al.

Group Art Unit: 2833

Application No.: 09/995,626

Filed: November 29, 2001

Docket No.: 111242

For: ELECTRICAL CONNECTION STRUCTURE, PRODUCTION METHOD THEREOF,
AND ELECTRIC WIRING METHOD

#3
Plunkett
4/11/02

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

RECEIVED
APR 03 2002
TECH CENTER 1600/2900

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-075834 filed March 16, 2001

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

 X is filed herewith.
 was filed on in Parent Application No. filed .
 will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/mlb
Date: January 17, 2002

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

RECEIVED
JAN 22 2002
TECH 280 MAIL ROOM



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-075834

出 願 人

Applicant(s):

富士ゼロックス株式会社

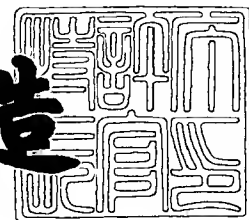
RECEIVED
JAN 22 2002
1C 2800 MAIL ROOM

RECEIVED
APR 03 2002
TECH CENTER 1600/2900

2001年12月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3106849

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE01-00112

【提出日】 平成13年 3月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/26

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 真鍋 力

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 重松 大志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 下谷 啓

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

特2001-075834

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気接続体の製造方法、電気接続体および電気配線方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させることを特徴とする電気接続体の製造方法。

【請求項 2】 カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させた後、前記電極と生体高分子との間に電流を流すことを特徴とする電気接続体の製造方法。

【請求項 3】 前記電流を流す際の電圧が 1 ～ 2 0 V であることを特徴とする請求項 2 に記載の電気接続体の製造方法。

【請求項 4】 前記生体高分子が DNA あるいは RNA であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電気接続体の製造方法。

【請求項 5】 前記生体高分子が極性基を有し、該極性基と前記電極とを接触させることを特徴とする請求項 1 に記載の電気接続体の製造方法。

【請求項 6】 前記電極の端部に極性基を有し、該極性基と前記生体高分子とを接触させることを特徴とする請求項 1 に記載の電気接続体の製造方法。

【請求項 7】 前記極性基が、カルボキシル基、カルボニル基、水酸基、アミン基およびアミド基の少なくとも 1 つから選ばれることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の電気接続体の製造方法。

【請求項 8】 少なくとも、カーボンナノチューブからなる電極と、生体高分子と、からなる電気接続体であって、前記電極が前記生体高分子に接触していることを特徴とする電気接続体。

【請求項 9】 前記生体高分子が、DNA あるいは RNA であって、該 DNA あるいは RNA の表面に存在する Na^+ イオンが拡散した部分に前記電極が接触してなることを特徴とする請求項 8 に記載の電気接続体。

【請求項 1 0】 前記電極がその端部に極性基を有し、前記生体高分子がその一部に極性基を有し、それぞれの極性基が互いに反発し、前記電極の端部が前記生体高分子の極性基が存在する部分以外の部分に接触していることを特徴とする請求項 8 に記載の電気接続体。

【請求項 11】 少なくとも、カーボンナノチューブからなる電極と、生体高分子と、からなる電気接続体であって、前記電極が極性基を介して前記生体高分子と接触してなることを特徴とする電気接続体。

【請求項 12】 前記極性基が、前記生体高分子の表面に存在し、該生体高分子がタンパク質であることを特徴とする請求項 11 に記載の電気接続体。

【請求項 13】 前記極性基が、前記電極の端部に存在することを特徴とする請求項 11 に記載の電気接続体。

【請求項 14】 カーボンナノチューブからなる電極を生体高分子に接触させることで電気接続を行うことを特徴とする電気配線方法。

【請求項 15】 前記生体高分子と前記電極との電気接続体の備える電気特性を利用する前に、前記生体高分子と前記電極との電気接続を安定化するための通電を行うことを特徴とする請求項 14 に記載の電気配線方法。

【請求項 16】 前記電極が、その端部に前記生体高分子に対し引力を生ずる極性基を有することを特徴とする請求項 14 に記載の電気配線方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気接続体の製造方法、電気接続体および電気配線方法に関し、特に DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子を利用した電気接続体の製造方法、電気接続体および電気配線方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

これまで、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子のような絶縁性物質を電子材料として用いることへの期待は低かった。

しかし、nmレベルのデバイス技術が発展することで、こうした生体高分子等を電子材料として使い、電子デバイスを作製することが検討されるようになった。また、生体高分子に電極を接続し電気特性を測定することで試験や検査等に利用することも期待される。ここで、最大の問題は電極との電氣的接続である。一般にシリコンデバイス等に用いられている電極作製の方法は、光露光法や電子線

ビーム露光法で、感光レジスト上にパターンを描き、金属や半導体等を蒸着させることで配線（電氣的接続）を行う。また、分子に意図的にチオール基（SH基）を付加させ、選択的に金電極上へ接合させる方法もある。

【0003】

しかしながら、こうした感光レジストを用いるような配線方法では、レジスト現像で用いる有機溶媒等でDNA、RNA、タンパク質等の生体高分子は化学的損傷を受ける。一方、単純に金属電極上にこうした生体高分子を付着させても、付着状態によって電気伝導の効率が異なる。チオール基を配位させる方法では、物質が限定されてしまい、ほとんどの生体高分子は適用できない。

また、単純に金属（金、白金等）電極上にDNA、RNA、タンパク質等の生体高分子をのせただけでは、金属電極と前記生体高分子との接触抵抗が、金属の表面酸化膜の影響で一定とはならないため安定な電気接続は期待できず、接触抵抗値のずれが約10%以上発生してしまう。

さらに、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子の多くは抵抗率が $5\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁体であり、そういった生体高分子を電子素子として利用する場合には、電極をnmレベルで形成し近接配置する必要がある。しかしながら、金属配線のサイズは生体高分子のサイズに比べて大きすぎる（太すぎる）ため、微細な電気配線を形成することが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

以上から、本発明は、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子との電氣的接続を効率よく行う電気配線を可能とする電気接続体の製造方法、電気接続体を提供することを目的とする。また、nmレベルの電気配線を可能とする電気配線方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下に示す本発明によって達成される。すなわち、本発明は、

<1> カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させることを特徴とする電気接続体の製造方法である。

<2> カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させた後、前記電極と生体高分子との間に電流を流す（通電する）ことを特徴とする電気接続体の製造方法である。

【0006】

<3> 前記電流を流す際の電圧が1～20Vであることを特徴とする<2>に記載の電気接続体の製造方法である。

<4> 前記生体高分子がDNAあるいはRNAであることを特徴とする<1>～<3>のいずれかに記載の電気接続体の製造方法である。

【0007】

<5> 前記生体高分子が極性基を有し、該極性基と前記電極とを接触させることを特徴とする<1>に記載の電気接続体の製造方法である。

<6> 前記電極の端部に極性基を有し、該極性基と前記生体高分子とを接触させることを特徴とする<1>に記載の電気接続体の製造方法である。

【0008】

<7> 前記極性基が、カルボキシル基、カルボニル基、水酸基、アミン基およびアミド基の少なくとも1つから選ばれることを特徴とする<5>または<6>に記載の電気接続体の製造方法である。

【0009】

<8> 少なくとも、カーボンナノチューブからなる電極と、生体高分子と、からなる電気接続体であって、前記電極が前記生体高分子に接触していることを特徴とする電気接続体である。

【0010】

<9> 前記生体高分子が、DNAあるいはRNAであって、該DNAあるいはRNAの表面に存在する Na^+ イオンが拡散した部分に前記電極が接触してなることを特徴とする<8>に記載の電気接続体である。

【0011】

<10> 前記電極がその端部に極性基を有し、前記生体高分子がその一部に極性基を有し、それぞれの極性基が互いに反発し、前記電極の端部が前記生体高分子の極性基が存在する部分以外の部分に接触していることを特徴とする<8>

に記載の電気接続体である。

【0012】

<11> 少なくとも、カーボンナノチューブからなる電極と、生体高分子と、からなる電気接続体であって、前記電極が極性基を介して前記生体高分子と接触してなることを特徴とする電気接続体である。

【0013】

<12> 前記極性基が、前記生体高分子の表面に存在し、該生体高分子がタンパク質であることを特徴とする<11>に記載の電気接続体である。

<13> 前記極性基が、前記電極の端部に存在することを特徴とする請求項11に記載の電気接続体である。

【0014】

<14> カーボンナノチューブからなる電極を生体高分子に接触させることで電気接続を行うことを特徴とする電気配線方法である。

<15> 前記生体高分子と前記電極との電気接続体の備える電気特性を利用する前に、前記生体高分子と前記電極との電気接続を安定化するための通電を行うことを特徴とする<14>に記載の電気配線方法である。

<16> 前記電極が、その端部に前記生体高分子に対し引力を生ずる極性基を有することを特徴とする<14>に記載の電気配線方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の電気接続体の第一の製造方法は、カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させて電気接続体を製造する方法である。

また、本発明の電気接続体の第二の製造方法は、前記電極を生体高分子に接触させた後、前記電極と生体高分子との間に電流を流して（通電して）電気接続体を製造する方法である。

前記本発明の電気接続体の製造方法によれば、生体高分子に対しカーボンナノチューブを安定的に接続（接触）させることができる。

【0016】

ここで、生体高分子とはDNA、RNA、タンパク質等、生体に存在する高分

子をいうが、近年DNAやタンパク質等を人工的にも合成することが可能となつてきており、これらの人工の生体高分子を本発明に適用することも当然可能である。また、生体高分子は、複数種類の生体高分子が一体となったものであってもよい。

【0017】

また、カーボンナノチューブ（以下、「ナノチューブ」ということがある）としては、生体高分子に対して通電する状態にあれば特に制限されず、単一壁もしくは多重壁カーボンナノチューブを用いることが可能であり、その直径が0.5 nm以上50 nm以下のものを使用するのが好ましい。また導電性を備えていれば束状になったカーボンナノチューブを用いることも可能である。

【0018】

本発明の電気接続体の製造方法によれば、カーボンナノチューブを生体高分子に接触させるだけで、または接触させた後、通電することで、安定な接合状態が得られる。かかる接合状態が得られる原理は、必ずしも明らかではないが、以下のような作用によるものと考えられる。

【0019】

カーボンナノチューブは、グラファイトが円筒形に閉じた構造をしており、その表面には強いファンデルワールス力が生じる。したがって、化学的な極性基（OH基、COOH基等）やイオンが存在すると強い引力が生じる。また、カーボンナノチューブは炭素単体の化学物質なので、金属とは異なり、表面が酸化されにくく、表面の原子配列が常に同じである。

【0020】

一方、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子では、DNAとRNAの表面はNa⁺原子とのイオン結合で安定化されており、水中等で化学平衡状態によりNa⁺が解離すると、強い負の極性を有する。また、タンパク質の表面には3種類の非共有結合が存在する。すなわち、ポリペプチド骨格を形成するアミノ酸に由来するイオン結合や水素結合（たとえば、カルボキシル基とアミン基間のイオン結合やカルボニル基とアミド基間の水素結合）、および、折り畳み構造からくるファンデルワールス力である。

したがって、タンパク質を構成するポリペプチド表面には極性側鎖が多数存在し、通常のタンパク質分子表面には、極性側鎖が分子の外表面に並び、強い水素結合を生むことになる。

【0021】

このようなDNAやRNA分子上に、カーボンナノチューブを電極とし接触（接続）させると、または接触させて通電すると、DNAやRNA分子表面の Na^+ イオンが拡散し、DNAやRNA分子とカーボンナノチューブとの安定的な接触が実現できる。

【0022】

図1により具体的に説明すると、カーボンナノチューブ1がDNA表面に近づくとき、カーボンナノチューブのファンデルワールス力の影響により、DNA表面と Na^+ イオンとのイオン結合が弱くなり、 Na^+ イオンがDNAから解離しやすくなる。ここに電圧を印加し、電流を流すことで、 Na^+ イオンがDNAやカーボンナノチューブの内部に拡散し、カーボンナノチューブ2のようにDNAと接触する。こうした接触は、カーボンナノチューブとDNAとの清浄表面による作用する静電引力によるものであるために、非常に安定しており、強い相互作用により接触している。

このような接触は、通常の金属では、表面に酸化膜が存在するため、不可能である。

【0023】

なお、単にDNAやRNAとカーボンナノチューブを接触させるだけでも、金属との接続の場合より付着力は強くなるので、この状態の電気接続体を利用することもできる。その場合には、生体高分子の電気特性を利用するためにカーボンナノチューブに通電した時に、接続がより安定化する作用を生じる。あるいは、生体高分子の電気特性を利用する本使用に供する前に通電して、より安定した電気接続を形成した後、実際の使用に供することも可能である。

また、カーボンナノチューブを生体高分子に接触させた後、電流を流すと（通電すると）、電氣的な相互作用がより大きくなり、より安定した接触状態が得られる。通電する際の電流は、0.1～100 nAとすることが好ましく、5～5

0 nAとすることがより好ましい。

【0024】

一方、タンパク質とカーボンナノチューブとを接触させると、タンパク質分子表面の極性基とカーボンナノチューブとの間に強い引力が生まれ、既述のように接触だけでも安定的な電気接続が実現できる。

また、カーボンナノチューブの開いた端（端部）に酸（硝酸や硫酸、もしくはその混合液）で化学処理することで、例えば、カルボキシル基のようにタンパク質やDNA、RNA等の生体高分子と引力を生じる極性基を付加させると、端部のみに強い極性が生まれ、生体高分子に対して選択的な電気接続も可能になる。即ち、生体高分子を構成する分子のうち、特定の箇所にカーボンナノチューブを接続させるようにするには、その箇所を構成する高分子との間に引力を形成する極性基をカーボンナノチューブの端部に結合させてやればよい。同様に、生体高分子の特定の箇所にカーボンナノチューブの端部を接続したくない場合には、その箇所を構成する分子と反発する極性基を結合させることで、カーボンナノチューブの端部が接続されるのを防ぎ、カーボンナノチューブの側面で接続させることが可能となる。

ここで、「端部」とは、カーボンナノチューブの長さLのうち、先端から0.1×L（好ましくは、0.01×L）の領域をいう。

【0025】

このように、カーボンナノチューブと生体高分子とが安定して接続されるため、接触抵抗値がのずれが10%以下の安定な電気接続を実現することが可能となる。

【0026】

本発明の製造方法により製造される電気接続体は、カーボンナノチューブを電極として用い、その電極が生体高分子に接触している簡易かつ微細な構成を有しているため、nmレベルの電気配線が可能となり、抵抗率が5MΩ・cm以上の絶縁体である生体高分子を用いた場合にも、例えば、電子素子としてその電気特性を利用することが可能となる。前記電子素子の具体例としては、整流器、トランジスタ、スイッチング素子、集積回路、太陽電池、光センサー、化学物質官能

性センサー等を挙げることができる

また、前記電気接続体の原理を利用して電気配線を行えば、すなわち、前記電極を生体高分子接触させることで電気接続を行う電気配線方法を利用すれば、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子と安定な電氣的配線が可能になり、例えば半導体デバイス等の電子産業において広く活用できる。

【0027】

以下、本発明の電気接続体の製造方法を、好ましい実施形態を挙げて説明する。

生体高分子として、天然のDNAやRNAを用いる場合には、DNAやRNAにタンパク質等の不純物が含まれているために、精製を行う必要がある。

例えば、DNAの精製は、以下のようにすることが好ましい。まず、メタノールやエタノール等のアルコール；メチルエーテルやエチルエーテル等のエーテル類；等で不純物となるタンパク質を除去する。次に、バッファー液（塩化ナトリウム300mM、炭酸ナトリウム10mM、EDTA5mM）で2～3回洗浄し、不純物を取り除く。DNAの純度をさらに望む場合は、電気泳動法でDNAを単離することが好ましい。バッファー液で洗浄後濾過し、塩類を除去するために、例えば、エタノール水混合溶液（エタノール20%、水80%）に分散させる。エタノールは蒸留後、ポア径0.1 μ mのフィルターで濾過したもの、また、水は超純水（抵抗値 $10^{18}\Omega$ 以上）を用いるのが好適である。このエタノール水混合溶液で2～3回の塩類除去を行い、DNAもしくはRNAの濃度を0.01～0.1質量%に調整する。不純物除去過程でDNA（もしくはRNA）分子は凝集し球体となりやすい。したがって、エタノール水混合溶液中で1日から10日の範囲で保持し、展開させる。このときの保持温度は2～10℃以内が好ましく、通常、7℃で保持した場合、7日間でDNA分子は繊維状に展開する。

なお、RNAも同様な方法で精製することができる。

【0028】

一方、タンパク質は、その形や分子サイズ等に様々なものが存在し、一般には、クロマトグラフィーで分離精製することが好ましい。ここでは、イオン交換クロマトグラフィー、ゲル濾過クロマトグラフィー、アフィニティークロマトグラ

フィーの原理を組み合わせ、クロマトグラフィーの分離カラムを構成し、目的に応じたタンパク質を分離することが好ましい。次に、一次元ポリアクリルアミドゲル電気泳動法で分離することにより、目的のタンパク質の精製度を知らることができる。さらに詳細なタンパク質の分離には二次元ポリアクリルアミドゲル電気泳動法で分離精製することが好ましい。

【0029】

電極材料として用いるカーボンナノチューブは、アーク放電法やレーザーアブレーション法で作製する。カーボンナノチューブには、単一壁と多重壁のものがあり、それらの直径は、単一壁カーボンナノチューブで0.5 nmから3 nm、多重壁カーボンナノチューブで5 nmから20 nmである。

【0030】

次に、DNAやRNAとカーボンナノチューブを接触させる方法について説明する。

まず、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子（以下、「試料」という）より電気抵抗の高い絶縁性基板（酸化シリコン、サファイヤ、マイカ等）を用意し、その上に液中で展開した試料の分子を固定する。次に、任意の方法で電極となる二本以上のカーボンナノチューブを試料の分子上にのせる。このとき、電極となるカーボンナノチューブのそれぞれの距離は、電氣的に独立した状態を保ちつつ、試料の分子上で1 nm以上50 nm以下であることが好ましい。次に、カーボンナノチューブ間に電圧をかけ、試料の分子と電極となるカーボンナノチューブを固定し、電氣的に接続させる。このとき、電極となるカーボンナノチューブ間に印加する電圧は1 V以上20 V以下が好ましく、電極となるカーボンナノチューブおよび試料に流れる電流値は、0.1 nA以上100 nA以下が好ましい。

【0031】

カーボンナノチューブを操作し、試料の分子の任意の箇所に接続させる方法としては、原子間力顕微鏡（atomic force microscope : AFM、以下、AFMと記載する）を用いる方法がある。AFMは、カンチレバーに取り付けられた鋭いプローブが試料表面を走査する際、試料の凹凸に従っ

て得られるカンチレバーのたわみ量を光りてこ法で測定し、試料の凹凸像を得る測定装置である。しかし、一般のAFMではプローブを1本しか有していないので、3本以上のプローブを有するマルチプローブAFMを用いることが好ましい。

【0032】

カーボンナノチューブを操作し、さらに電流を流すことのできるマルチプローブAFMの一態様を図2に示す。

当該マルチプローブAFMにおいては、3つのプローブを用いており、かつ、そのうちの1つのカーボンナノチューブプローブ30aが原子間力顕微鏡 (atomic force microscope; AFM) 用のプローブとなっている。カーボンナノチューブプローブ30aは、プローブ支持体34aのピラミッド状の形態の走査部36の先端に固定されている。また、他の2本のカーボンナノチューブプローブ30b, 30cは、1つのプローブ支持体34bの先端に、「ハ」の字型にやや開いた状態で、それぞれ電氣的に独立して固定されている。プローブ支持体34bは、piezoアクチュエータ32に接合され、3次元的に自由に動かすことができるように構成されており、試料44が基板42上に載せられている。

【0033】

上記マルチプローブAFMを使用して、カーボンナノチューブをDNA等の生体高分子上に接触させるには、以下に説明するようにすることが好ましい。

まず、目的のDNA分子の場所をマルチプローブAFMで観察しながら特定する。次に、電極となる1のカーボンナノチューブを、マルチプローブAFMで移動させながら、DNA分子と交差させながら当接させる。同様にして、当該1のカーボンナノチューブと一定の間隔を有するように、他のカーボンナノチューブをDNA分子と交差させながら当接させる。必要に応じて、同様の操作を繰返す。

【0034】

また、電極となるカーボンナノチューブを硝酸硫酸混合液 (硝酸 (68%) : 硫酸 (96%) = 3 : 1) 中に0.01重量%の濃度で混ぜ、2時間の超音波振

とうを行うと、カーボンナノチューブの両末端にカルボキシル基が付加する。こうしたカーボンナノチューブを電極として用いると、試料の極性によって、カーボンナノチューブの端部で選択的に試料と接続させることもできる。

【0035】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

【0036】

(実施例1)

DNAとして天然のサケの精子から分離したDNAを使用した。

タンパク質等の不純物を除去するために、エタノール(99.9%)100ml中に、10mgのDNAを分散させた。常温で攪拌を30分間行い、ポア径1 μ mのPTFEフィルターで濾過した。この操作を3回行い、次に、バッファー液(塩化ナトリウム300mM、炭酸ナトリウム10mM、EDTA5mM)100ml中にタンパク質を除去したDNAを分散させた。水は超純水(抵抗値18M Ω 以上)を用いた。常温で攪拌を30分間行い、ポア径1 μ mのPTFEフィルターで濾過し、不純物を取り除いた。最後に塩類を除去するために、エタノール水混合溶液(エタノール20%、水80%)に分散させた。ここで用いるエタノールは蒸留後、ポア径0.1 μ mのフィルターで濾過したものを用いた。また、水は超純水(抵抗値18M Ω 以上、紫外線滅菌)を用いた。

【0037】

分散後、10分間振とうし、遠心分離法で分離した(回転数300rpm、回転時間1時間)。この操作を3回行い、最終的にDNAの濃度を0.02%に調整した。

【0038】

次に、DNA分子を酸化シリコン基板上に展開し、マルチプローブAFMでDNA分子上に電極としてのカーボンナノチューブを2本接触させた。2本のカーボンナノチューブの間隔は、20nmとした。

なお、前記カーボンナノチューブは、アーク放電によって得られた単一壁のも

のを用いた。

【0039】

このような状態で、DNA分子とカーボンナノチューブの付着力の差を観測した。付着力測定の方法を図3に示す。AFMのカンチレバーを試料に付着させ、引き上げるときに作用する力が付着力である。

すなわち、図3中でjump-outと記載している量が付着力の大きさを示す。したがって、プローブを金とカーボンナノチューブとに変えて、DNAとの付着力を比較することで、電極の力学的な接合状態を測定することができる。

【0040】

DNAを試料とし、プローブを金またはカーボンナノチューブとし、付着力の変化について、それぞれ4回ずつ測定した。結果を図4に示す。プローブが金の場合には、付着力が10 nNから15 nNであるのに対し、プローブがカーボンナノチューブの場合には、付着力が20 nNから30 nNであった。また、電圧を15 V印加させた場合には、カーボンナノチューブとDNAの付着力は、65 nNから80 nNへ上昇した。

【0041】

以上の結果より、カーボンナノチューブとDNA分子との力学的接合が金等の金属より強く、DNA分子との電気配線に好ましい材料であることが実証できた。

【0042】

(実施例2)

実施例1と同様なDNAに2本のカーボンナノチューブを接続させ、実施例1と同様にして、電圧印加前後での付着力の変化、および電気抵抗値の変化を測定した。単一のDNA分子上でのカーボンナノチューブの電極幅が30 nmのとき、電圧を15 V印加させた前後での電気抵抗の変化を測定した。バイアス電圧が0.2 Vで、電流値をもとめると、電圧を15 V印加させる前では、電流値は15 pAから30 pAであったが、電圧を15 V印加させた後では、電流値は80 pA流れた。また、電圧を15 V印加させる前では、電流値は、10 pAから15 pAの揺らぎが生じたが、電圧を15 V印加させた後で、電流値の揺らぎは5

pA/min以下に低下した。また、基板上での電流の漏れは、3 pAから4 pAなので、電圧を15 V印加させた後でのカーボンナノチューブとDNA分子との接合部での電流値の揺らぎは、1 pA以下であると判断した。

以上の結果より、カーボンナノチューブとDNA分子とを接合させることが、電気配線に有効であることが実証できた。

【0043】

（実施例3）

実施例1と同様なDNAに2本のカーボンナノチューブ（それぞれ多重壁カーボンナノチューブ）を接続させて、電圧印加前後での電流電圧特性を比較した。電流電圧特性は、ソース電極およびドレイン電極として前記2本のカーボンナノチューブを使用し、ゲート電極として単一壁カーボンナノチューブを使用した。ソース電極とドレイン電極の幅は8 nmとし、ゲート電極幅は1.5 nmとした。また、下地基板は酸化シリコンとした。

実際には、単一のDNA分子上でのカーボンナノチューブの電極幅が20 nmのとき、カーボンナノチューブ電極間に電圧を15 V印加させた前後での電流電圧特性を測定した。図5にその結果を示す。電圧印加後、電流電圧特性が安定になっている。このことから、カーボンナノチューブをDNAの電気配線に用いることが、トランジスタ等の電子デバイスに有用なことが実証できた。

【0044】

（実施例4）

電極となるカーボンナノチューブを硝酸硫酸混合液（硝酸（68%）：硫酸（96%）＝3：1）中に0.01重量%の濃度で混ぜ、2時間の超音波振動を行い、カーボンナノチューブの両末端（カーボンナノチューブの長さ：120 nm 端部の領域：先端から1 nm）にカルボキシル基を付加させた。こうしたカーボンナノチューブを電極として用いて、タンパク質（グロブリン）分子に接合させた。このとき、カルボキシル基有無でカーボンナノチューブとの付着力の差を測定した。

【0045】

カーボンナノチューブ末端にカルボキシル基がない場合には、38 nNから4

5 nNであったが、カルボキシル基を付加させると、80 nNから120 nNに付着力が増加した。

なお、金属電極とグロブリンとを接触させたときは、ほとんど付着力が見られず、単に接触している状態であった。

したがって、カーボンナノチューブ末端にカルボキシル基を付加させることが、選択的に力学的接合を強くし、タンパク質との電気配線に好ましい材料であることが実証できた。

【0046】

【発明の効果】

以上から、本発明によれば、DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子との電氣的接続を効率よく行う電気配線を可能とする電気接続体の製造方法、電気接続体を提供すること可能となり、nmレベルの電気配線を可能とする電気配線方法を提供することも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 DNAとカーボンナノチューブの接合の概念図である。

【図2】 マルチプローブAFMの概念図である。

【図3】 付着力測定の実験原理を示す説明図である。

【図4】 プローブによる付着力の変化を示す図である。

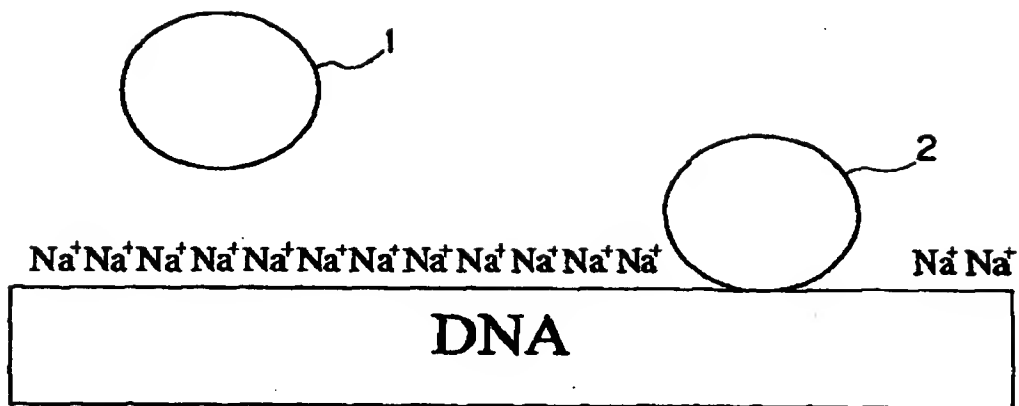
【図5】 実施例3の電流電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

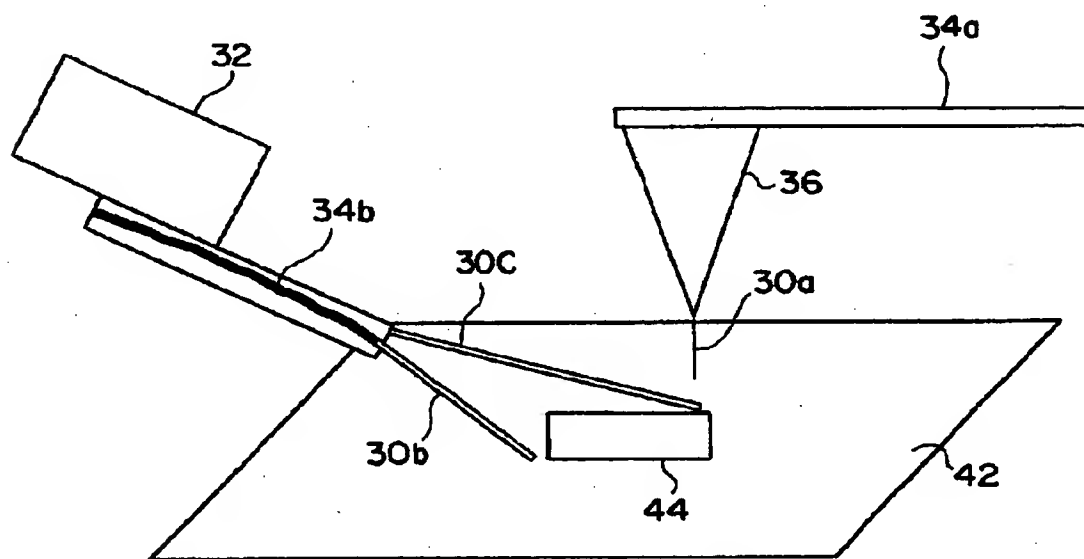
- 1、2 カーボンナノチューブ
- 30a、30b、30c カーボンナノチューブプローブ
- 34a、34b プローブ支持体
- 32 ピエゾアクチュエータ
- 42 基板
- 44 試料

【書類名】 図面

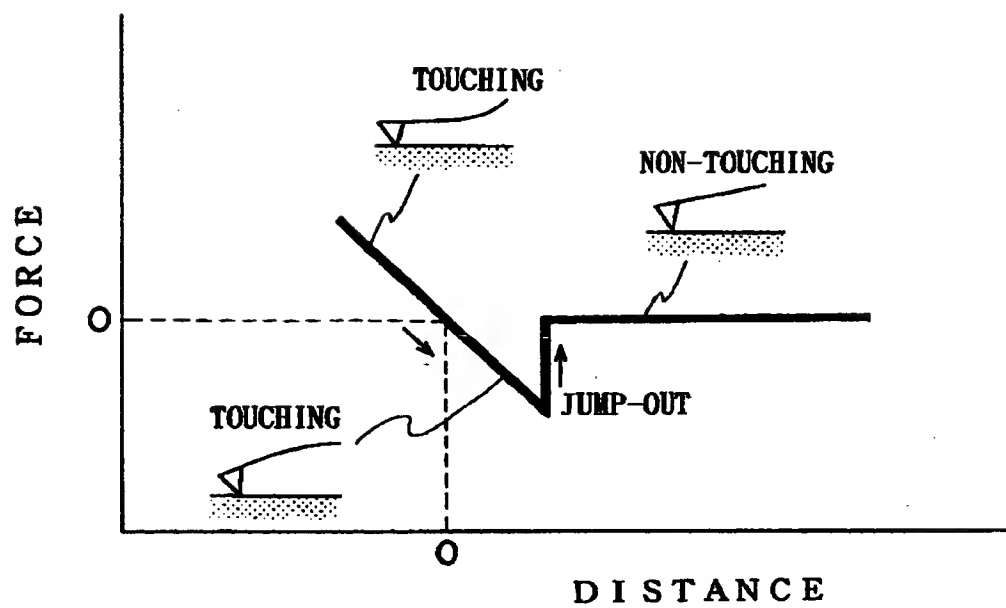
【図 1】



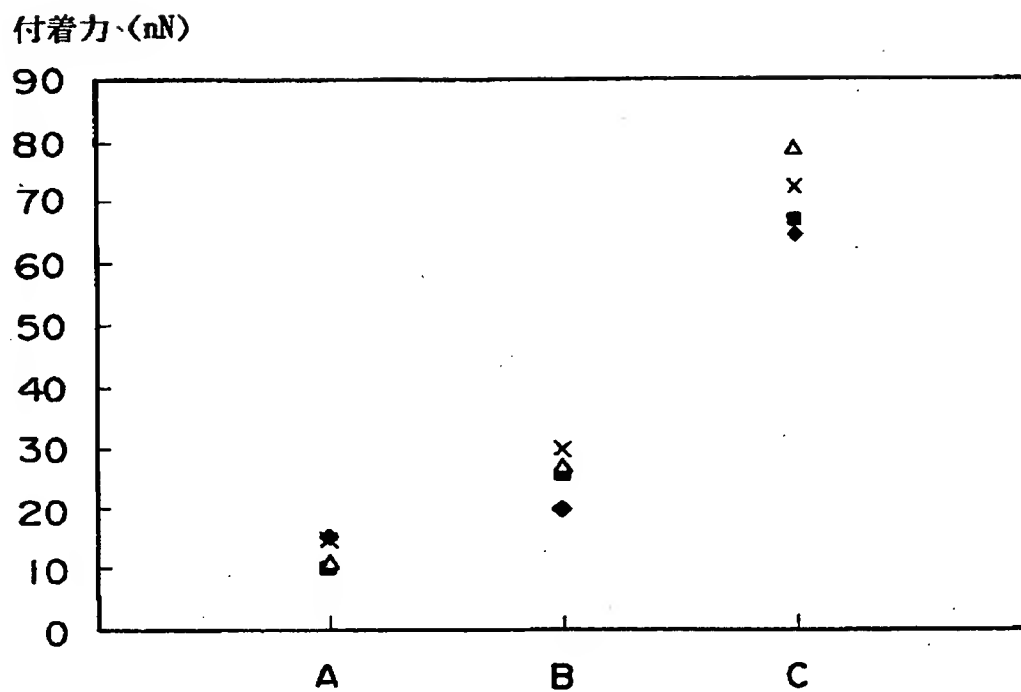
【図 2】



【図 3】

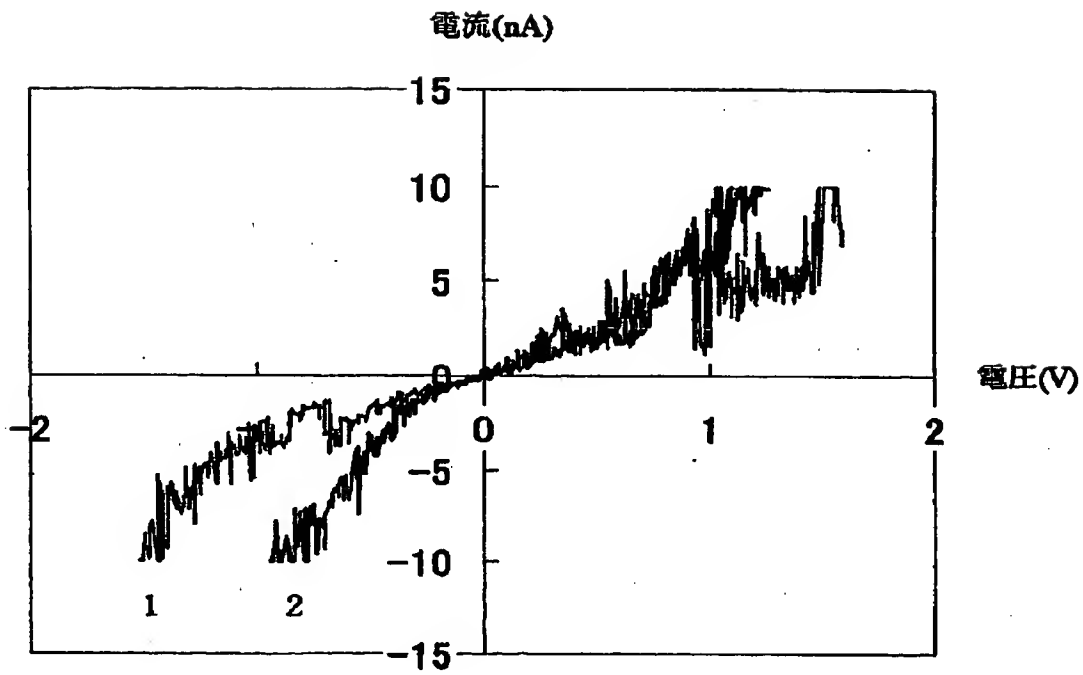


【図4】



A : プローブがAu
 B : プローブがナノチューブ
 C : プローブがナノチューブ (電圧印可後)

【図5】



電極:ナノチューブ

試料:DNA

1:電圧(1.5V)印可前

2:電圧(1.5V)印可後

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 DNA、RNA、タンパク質等の生体高分子との電氣的接続を効率よく行う電気配線を可能とする電気接続体の製造方法、電気接続体を提供する。また、nmレベルの電気配線を可能とする電気配線方法を提供する。

【解決手段】 カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させることを特徴とする電気接続体の製造方法である。

カーボンナノチューブを電極とし、該電極を生体高分子に接触させた後、前記電極と生体高分子との間に電流を流すことを特徴とする電気接続体の製造方法である。

また、少なくとも、カーボンナノチューブからなる電極と、生体高分子と、からなる電気接続体であって、前記電極が前記生体高分子に接触していることを特徴とする電気接続体である。

さらに、カーボンナノチューブからなる電極を生体高分子に接触させることで電気接続を行うことを特徴とする電気配線方法である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日	1996年 5月29日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂二丁目17番22号
氏 名	富士ゼロックス株式会社